



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0051434
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 07월 25일
Date of Application JUL 25, 2003

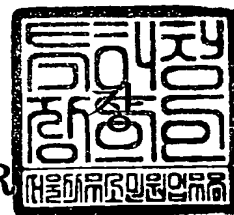
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 12 월 12 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.25
【발명의 명칭】	유기금속 화학기상증착 장치, 이를 이용한 강유전체 캐패시터의 형성방법 및 강유전체 메모리 소자의 제조방법
【발명의 영문명칭】	MOCVD DEVICE AND METHOD FOR FORMING FERROELECTRIC CAPACITOR AND FRAM USING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	임창현
【대리인코드】	9-1998-000386-5
【포괄위임등록번호】	1999-007368-2
【대리인】	
【성명】	권혁수
【대리인코드】	9-1999-000370-4
【포괄위임등록번호】	1999-056971-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이문숙
【성명의 영문표기】	LEE, MOON-SOOK
【주민등록번호】	680119-2182611
【우편번호】	138-169
【주소】	서울특별시 송파구 가락본동 금호아파트 103동 2304호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	배병재
【성명의 영문표기】	BAE, BYOUNG-JAE
【주민등록번호】	720920-1909011
【우편번호】	442-470

【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골8단지아파트 우성아파트
824동 8 02호

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
임창현 (인) 대리인
권혁수 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	37	면	37,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	66,000 원			

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 유기금속 화학기상증착 장치, 이를 이용한 강유전체 캐패시터의 형성방법 및 강유전체 메모리 소자의 제조방법에 관한 것으로, 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스 및 산화제 가스 중에서, 상기 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스를 가열된 상태로 공정 챔버 내로 분사하는 제1분사부와, 상기 산화제 가스를 가열된 상태로 공정 챔버 내로 분사하는 제2분사부를 포함하는 2중 구조로서, 상기 유기금속 전구체 가스와 상기 산화제 가스가 상기 제1분사부와 상기 제2분사부를 각각 통과하기 이전에 프리믹싱(pre-mixing)되는 것을 억제하는 샤워 헤드를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치를 이용하여 PZT를 (111)면으로 우선 배향된 주상조각으로 결정 성장시키는 것을 특징으로 한다. 이에 의하면, PZT는 (111)면으로 우선 배향된 주상조각으로 결정 성장되어 우수한 전기적 특성을 갖는 강유전체를 갖는 강유전체 캐패시터 및 강유전체 메모리 소자를 제조할 수 있게 된다.

【대표도】

도 19

【명세서】

【발명의 명칭】

유기금속 화학기상증착 장치, 이를 이용한 강유전체 캐패시터의 형성방법 및 강유전체 메모리 소자의 제조방법{MOCVD DEVICE AND METHOD FOR FORMING FERROELECTRIC CAPACITOR AND FRAM USING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래 기술에 따른 강유전체 메모리 소자의 제조방법을 도시한 단면도이다.

도 2는 종래 기술에 따른 강유전체 메모리 소자의 PZT 결정성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 종래 기술에 따른 강유전체 메모리 소자의 PZT 결정 구조를 나타낸 표이다.

도 4는 종래 기술에 따른 강유전체 메모리 소자의 리텐션 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 종래 기술에 따른 강유전체 메모리 소자의 임프린트 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6 내지 도 13은 본 발명에 따른 강유전체 캐패시터 및 강유전체 메모리 소자의 제조방법을 도시한 공정별 단면도이다.

도 14는 본 발명에 따른 유기금속 화학기상증착 장치를 도시한 단면도이다.

도 15는 본 발명에 따른 유기금속 화학기상증착 장치의 변형예를 도시한 단면도이다.

도 16은 본 발명에 따른 강유전체 캐패시터의 단면을 나타내는 현미경 사진이다.

도 17은 본 발명에 따른 PZT 강유전체층을 나타내는 현미경 사진이다.

도 18 및 도 19는 본 발명에 따른 PZT 강유전체층의 (111)면의 우선 배향성을 나타내는 그래프이다.

도 20은 본 발명에 따른 PZT 강유전체층의 임프린트 특성을 나타내는 그래프이다.

도 21은 본 발명에 따른 강유전체 메모리 소자의 "D0"와 "D1" 차지 분포를 나타낸 그래프이다.

도 22는 본 발명에 따른 강유전체 메모리 소자의 콘택 플러그와 캐패시터 하부전극간의 콘택 저항 분포를 나타내는 그래프이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *

100; 반도체 기판 102; 소자분리막
104; 게이트 산화막 106; 게이트 전극
108; 하드마스크막 110; 게이트 스페이서
112a; 소오스 영역 112b; 드레인 영역
114; 트랜지스터 116; 제1층간절연막
118a; 제1콘택패드 118b; 제2콘택패드
120; 제2층간절연막 121; 제1콘택홀
122; 비트라인 124; 제3층간절연막
125; 제2콘택홀 126; 콘택 플러그
130; 하부전극층 132; Ti
134; 배향성 향상층 136; Ir
140; 강유전체층 150; 상부전극층
152; IrOx 154; Ir
200; 강유전체 캐패시터 202; 수소차단막
204; 제4층간절연막 206; 국부 플레이트 라인

208; 제5층간절연막 210; 금속배선

212; 제6층간절연막 214; 비아홀

216; 주 플레이트 라인 500; 공정 챔버

510; 서셉터 520; 샤워 헤드

520a; 제1분사부 520a'; 제1분사노즐

520b; 제2분사부 520b'; 제2분사노즐

530; 기화기 540; 제1가스유입부

542,562,572; 개폐밸브 550,564; 가열기

560; 제2가스유입부 570; 제3가스유입부

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<40> 본 발명은 유기금속 화학기상증착 장치, 이를 이용한 강유전체 캐패시터의 형성방법 및 강유전체 메모리 소자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 강유전체를 특정면으로 우선적으로 배향되도록 증착하여 강유전체 캐패시터의 신뢰성을 개선시킬 수 있는 유기금속 화학 기상증착 장치, 이를 이용한 강유전체 캐패시터의 형성방법 및 강유전체 메모리 소자의 제조방법에 관한 것이다.

<41> 보안 장치(security device), 복합 IC 카드 칩(multi-purpose IC card chip) 및 가입자 확인 모듈(SIM; subscriber identification module)과 같은 고성능 시스템 온 칩(SoC)은 대용량의 메모리 밀도(large memory density), 빠른 액세스 속도(high access speed) 및 높은

신뢰성(high reliability) 특성을 구비한 비휘발성 메모리(non-volatile memory) 소자를 필요로 한다. 이러한 요구에 부응하는 것이 빠른 액세스 속도(high access speed)와 낮은 전력소비(low power consumption) 특성을 가진 강유전체 메모리(FRAM) 소자이다. 그러나, 종래의 강유전체 메모리(FRAM) 소자는 시스템 온 칩(SoC)에 응용하기에 충분한 성능을 갖지 못하였다.

<42> 이에, 종래에는 (111)면으로 우선적으로 배향된 MOCVD PZT(Metal Organic Chemical Vapor Deposition $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)를 캐패시터의 강유전체막으로 사용하고, 또한 리세스된 이리듐 배리어(recessed Ir barrier)와 1회의 고온 마스크 에칭 공정(high temperature one mask etching process)으로써 큰 스위칭 차지(large switching charge)와 높은 신뢰성(high reliability)을 갖는 강유전체 메모리 소자를 제조하여 종래 기술에서의 요구와 필요를 충족시켰다. 이에 대해선 Yoshimasa et al. "4Mbit embedded FRAM for high performance System on Chip (SoC) with large switching charge, reliable retention and high imprint resistance", IEEE 2002 논문에 개시되어 있다.

<43> 위 Yoshimasa의 논문에 의하면, 도 1에 도시된 바와 같이, 강유전체 캐패시터(70)가 텅스텐 플러그(10) 상에 형성된다. 텅스텐 플러그(10)의 산화와 캐패시터(70)의 높이를 줄이기 위해 리세스된 이리듐 배리어(20)가 형성된다. 이리듐(Ir)으로 하부전극(40)을 형성하고 MOCVD PZT를 620℃의 고온에서 증착하여 (111)면으로 우선적으로 배향된 강유전체막(50)을 형성한다. 이리듐옥사이드(IrO_x)를 증착하여 상부전극(60)을 형성한 다음에 400℃의 1회의 고온 마스크 에칭 공정으로 높은 종횡비(high aspect ratio)를 가진 캐패시터(70)가 형성된다. 그리고, 캐패시터(70) 전체를 덮도록 인캡슐레이션막(30)이 형성된다.

- <44> 리세스된 이리듐 배리어(20)에 의해 고온 마스크 에칭 공정 이후에 상부전극(60)의 면적은 가능한 한 크게 유지된다. 캐패시터(70)의 측면 경사는 약 70°정도이다. 여기서, 도 1의 (a)는 강유전체 메모리 소자의 단면을 도시한 것이고, 도 1의 (b)는 강유전체 캐패시터의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- <45> 도 2에는 620℃ 공정과 통상적인 580℃ 공정에 의한 MOCVD PZT의 X-레이 회절 패턴을 나타낸 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 씨드층(seeding layer)을 적용하여 620℃에서 증착된 PZT(실선)는 (111)면으로 우선적으로 배향(preferred orientation)되어 결정 성장되지만, 씨드층(seeding layer) 없이 580℃에서 증착된 PZT(점선)는 무작위로 배향(randomly orientation)되어 결정 성장된다.
- <46> 도 3을 참조하여, 580℃ 공정에서 성장된 PZT는 무작위로 배향된 원형 조직(granular structure)을 갖지만, 620℃ 공정에서 (111)면으로 우선 배향되어 성장된 PZT는 주상조직(columnar structure)을 가진다. 주상조직의 PZT는 결정질(crystal quality)이 양호하다.
- <47> 따라서, 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이, 무작위 배향된(randomly oriented) PZT 캐패시터와 (111)면으로 우선 배향된(preferred oriented) PZT 캐패시터의 리텐션(retention) 특성(도 4 참조)과 임프린트(imprint) 특성(도 5 참조)을 비교하여 보면, (111)면으로 우선 배향된 PZT 캐패시터의 리텐션과 임프린트 특성이 무작위로 배향된 PZT 캐패시터의 그것보다 우수하다는 것을 알 수 있다.
- <48> 그러나, 종래 기술에 있어서는 다음과 같은 문제점이 있었다. 종래 기술에 있어서, 하부전극을 형성하는 경우 텅스텐 플러그 상에 리세스된 이리듐 배리어를 형성한 다음 그 위에 이리듐을 증착하여 하부전극을 형성하였다. 이때, 리세스된 이리듐 배리어 형성시 이리듐의 증착과 에칭 및 화학기계적 연마 공정을 진행하여야 했으므로 공정이 복잡하였다.

<49> 그리고, 소자의 집적도 향상에 기인한 캐패시터 면적이 감소하는 경우, 리세스된 이리듬 배리어 형성을 위한 포토 공정과 하부전극 형성을 위한 포토 공정 진행시 오정렬(misalign)의 우려가 크다.

<50> 게다가, (111)면으로 우선 배향된 PZT를 증착하기 위하여는 620℃ 정도의 고온 공정이 필요하다. 따라서, PZT를 증착하기 위해서는 유기금속 화학 기상 장치의 공정 온도를 높여야 하므로 고온에 따르는 장치의 구조적, 운용적 측면에서 어려움이 따르는 문제점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<51> 이에, 본 발명은 상기한 종래 기술상의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 강유전체층을 저온 공정에서 특정면으로 우선 배향시켜 형성함으로써 강유전체 캐패시터의 신뢰성을 개선시킬 수 있는 유기금속 화학기상증착 장치, 이를 이용한 강유전체 캐패시터의 형성방법 및 강유전체 메모리 소자의 제조방법을 제공함에 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<52> 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 유기금속 전구체 가스와 산화제 가스와의 프리믹싱(pre-mixing)이 되지 않도록 하는 2중 구조의 샤워 헤드와, 산화제 가스를 가열할 수 있는 가열기를 구비한 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하는 것을 특징으로 한다.

<53> 상술한 유기금속 화학기상증착 장치를 사용함으로써 저온 공정에서도 특정면으로 우선 배향된 주상조직의 강유전체를 증착하여 임프린트 특성이 우수한 강유전체 캐패시터 및 강유전체 메모리 소자를 제조하는 것을 특징으로 한다.

<54> 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유기금속 화학기상증착 장치는, 반도체 기판을 수용하여 상기 반도체 기판상에 강유전체층을 형성하는 유기금속 화학기상증착 공정을 처리할 공정

챔버; 상기 반도체 기판을 적어도 유기금속 화학기상증착 반응온도로 가열하는 서셉터; 상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스 및 산화제 가스 중에서, 상기 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스를 가열된 상태로 상기 공정 챔버 내로 분사하는 제1분사부와, 상기 산화제 가스를 가열된 상태로 상기 공정 챔버 내로 분사하는 제2분사부를 포함하는 2중 구조로서, 상기 유기금속 전구체 가스와 상기 산화제 가스가 상기 제1분사부와 상기 제2분사부를 각각 통과하기 이전에 프리 믹싱(pre-mixing)되는 것을 억제하는 샤워 헤드; 상기 유기금속 전구체 가스를 상기 제1분사부로 유도하며, 기화기를 포함하는 제1가스유입부; 및 상기 산화제 가스를 상기 제2분사부로 유도하며, 가열기를 포함하는 제2가스유입부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<55> 상기 서셉터는 상기 공정 챔버의 바닥부에 위치하며 상기 샤워 헤드는 상기 공정 챔버의 천장부에 위치하여, 상기 서셉터와 샤워 헤드는 상기 공정 챔버 내에서 서로 상하로 대향하여 위치하는 것을 특징으로 한다.

<56> 상기 제1분사부는 상기 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스가 상기 반도체 기판을 향해 유도되도록 하는 복수개의 분사노즐을 포함하며, 상기 제2분사부는 상기 산화제 가스가 상기 반도체 기판을 향해 유도되도록 하는 복수개의 분사노즐을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<57> 상기 제1분사부를 이루는 분사노즐과 상기 제2분사부를 이루는 분사노즐은 서로 교대로 배열되어 있는 것을 특징으로 한다.

<58> 상기 유기금속 화학기상증착 반응온도는 580℃ 이하, 바람직하게는 540℃ 내지 560℃ 인 것을 특징으로 한다.

- <59> 상기 유기금속 전구체 가스는, 납(Pb) 또는 그 화합물과, 지르코늄(Zr) 또는 그 화합물과, 티타늄(Ti) 또는 티타늄 화합물을 포함하고, 상기 산화제 가스는 산소(O_2)인 것을 특징으로 한다.
- <60> 상기 공정 챔버 내에 퍼지 가스를 유입하는 제3가스유입부를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <61> 상기 가열기는 적어도 가열된 상태로 상기 공정 챔버로 유입되는 유기금속 전구체 가스의 온도로 상기 산화제 가스를 가열하는 것을 특징으로 한다.
- <62> 상기 강유전체층은 PZT, SBT, BLT, BST, 불순물이 도핑된 PZT 및 금속옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- <63> 상기 불순물은 Ca, Na, Mn, Bi 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 상기 금속옥사이드는 TiO_x , TaO_x , AlO_x 및 HfO_x 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- <64> 상기 산화제 가스는 O_2 , O_3 , NO_2 및 N_2O 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- <65> 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 강유전체 캐패시터의 형성방법은, 특정면으로 우선 배향된 배향성 향상층을 포함하는 하부전극층을 형성하는 단계; 가열된 유기금속 전구체 가스와 가열된 산화제 가스의 유기금속 화학기상층착 반응으로 상기 하부전극층 상에 상기 특정면으로 우선 배향된 강유전체층을 형성하는 단계; 상기 강유전체층 상에 상부전극층을 형성하는 단계; 및 상기 상부전극층과 강유전체층과 상부전극층을 패터닝하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- <66> 상기 강유전체층을 형성하는 단계는 상술한 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하는 것을 특징으로 한다.
- <67> 상술한 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하여 강유전체층을 형성하는 단계는, 유기금속 화학기상증착 공정을 처리할 공정 챔버 내의 서셉터에 반도체 기판을 수용하는 단계; 상기 반도체 기판을 가열하는 단계; 및 상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스를 가열된 상태로 상기 샤워 헤드의 제1분사부를 통해 상기 공정 챔버 내로 분사하고, 상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 산화제 가스를 가열된 상태로 상기 샤워 헤드의 제2분사부를 통해 상기 공정 챔버 내로 분사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <68> 상기 강유전체층은 PZT, SBT, BLT, BST, 불순물로 도핑된 PZT 및 금속옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 형성하는 것을 특징으로 한다.
- <69> 상기 불순물은 Ca, Na, Mn, Bi 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 상기 금속옥사이드는 TiO_x, TaO_x, AlO_x 및 HfO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- <70> 상기 산화제 가스는 O₂, O₃, NO₂ 및 N₂O 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- <71> 상기 유기금속 화학기상증착 반응온도는 580℃ 이하, 바람직하게는 540℃ 내지 560℃ 인 것을 특징으로 한다.

- <72> 상기 유기금속 전구체 가스는, 납(Pb) 또는 그 화합물과, 지르코늄(Zr) 또는 그 화합물과, 티타늄(Ti) 또는 티타늄 화합물을 포함하고, 상기 산화제 가스는 산소(O_2)인 것을 특징으로 한다.
- <73> 상기 산화제 가스는 적어도 상기 공정 챔버로 유입되는 유기금속 전구체 가스의 온도로 가열되어 상기 공정 챔버 내로 분사되는 것을 특징으로 한다.
- <74> 상기 산화제 가스의 분압은 상기 캐리어 가스의 분압의 2배 이상, 바람직하게는 2.5 배 내지 3.5 배인 것을 특징으로 한다.
- <75> 상기 특정면으로 우선 배향된 배향성 향상층은 (111)면으로 우선 배향된 TiAlN인 것을 특징으로 한다.
- <76> 상기 특정면으로 우선 배향된 강유전체층은 (111)면으로 우선 배향된 주상조직을 갖는 것을 특징으로 한다.
- <77> 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 강유전체 메모리 소자의 제조방법은, 반도체 기판을 제공하는 단계; 상기 반도체 기판 상에 트랜지스터를 형성하는 단계; 상기 반도체 기판상에 제1층간절연막을 형성하는 단계; 상기 제1층간절연막을 관통하는 콘택 패드를 형성하는 단계; 상기 제1층간절연막 상에 제2층간절연막을 형성하는 단계; 상기 제2층간절연막 상에 비트라인을 형성하는 단계; 상기 제2층간절연막 상에 제3층간절연막을 형성하는 단계; 상기 제3층간절연막과 제2층간절연막을 관통하는 콘택 플러그를 형성하는 단계; 특정면으로 우선 배향된 배향성 향상층을 포함하는 하부전극층을 형성하는 단계; 가열된 유기금속 전구체 가스와 가열된 산화제 가스의 유기금속 화학기상증착 반응으로 상기 하부전극층 상에 상기 특정면으로 우선 배향된 주상조직의 강유전체층을 형성하는 단계; 상기 강유전체층 상에 상부전극층을 형성하는 단

계; 및 상기 상부전극층과 강유전체층과 상부전극층을 패터닝하여 강유전체 캐패시터를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<78> 상기 강유전체층을 형성하는 단계는 상술한 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하는 것을 특징으로 한다.

<79> 상술한 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하여 강유전체층을 형성하는 단계는, 유기금속 화학기상증착 공정을 처리할 공정 챔버 내의 서셉터에 반도체 기판을 수용하는 단계; 상기 반도체 기판을 가열하는 단계; 및 상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스를 가열된 상태로 상기 샤워 헤드의 제1분사부를 통해 상기 공정 챔버 내로 분사하고, 상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 산화제 가스를 가열된 상태로 상기 샤워 헤드의 제2분사부를 통해 상기 공정 챔버 내로 분사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<80> 상기 강유전체층은 PZT, SBT, BLT, BST, 불순물로 도핑된 PZT 및 금속옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 형성하는 것을 특징으로 한다.

<81> 상기 불순물은 Ca, Na, Mn, Bi 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 상기 금속옥사이드는 TiO_x , TaO_x , AlO_x 및 HfO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

<82> 상기 산화제 가스는 O_2 , O_3 , NO_2 및 N_2O 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

<83> 상기 유기금속 화학기상증착 반응온도는 580°C 이하, 바람직하게는 540°C 내지 560°C 인 것을 특징으로 한다.

- <84> 상기 유기금속 전구체 가스는, 납(Pb) 또는 그 화합물과, 지르코늄(Zr) 또는 그 화합물과, 티타늄(Ti) 또는 티타늄 화합물을 포함하고, 상기 산화제 가스는 산소(O_2)인 것을 특징으로 한다.
- <85> 상기 산화제 가스는 적어도 상기 공정 챔버로 유입되는 유기금속 전구체 가스의 온도로 가열되어 상기 공정 챔버 내로 분사되는 것을 특징으로 한다.
- <86> 상기 산화제 가스의 분압은 상기 캐리어 가스의 분압의 2배 이상, 바람직하게는 2.5 배 내지 3.5 배인 것을 특징으로 한다.
- <87> 상기 특정면으로 우선 배향된 배향성 향상층은 (111)면으로 우선 배향된 TiAlN인 것을 특징으로 한다.
- <88> 상기 특정면으로 우선 배향된 강유전체층은 (111)면으로 우선 배향된 주상조직을 갖는 것을 특징으로 한다.
- <89> 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 강유전체 메모리 소자의 제조방법은, 최인접하는 2개의 강유전체 캐패시터의 상부전극과 전기적으로 도통하는 국부 플레이트 라인을 형성하는 단계; 및 상기 국부 플레이트 라인과 전기적으로 도통하는 주 플레이트 라인을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <90> 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 강유전체 메모리 소자의 제조방법은, 상기 강유전체 캐패시터가 형성된 제3층간절연막 상에 수소차단막을 콘포말하게 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <91> 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 강유전체 메모리 소자의 제조방법은, 상기 제3층간절연막 상에 제4층간절연막을 형성하는 단계; 상기 제4층간절연막 상에 최인접하는 2개의 강유전

체 캐패시터의 상부전극과 전기적으로 도통하는 국부 플레이트 라인을 형성하는 단계; 제4층간 절연막 상에 제5층간절연막을 형성하는 단계; 상기 제5층간절연막 상에 금속배선을 형성하는 단계; 상기 제5층간절연막 상에 제6층간절연막을 형성하는 단계; 상기 국부 플레이트 라인을 노출시키는 비아홀을 형성하는 단계; 및 상기 비아홀 내면에 상기 국부 플레이트 라인과 전기적으로 도통하는 주 플레이트 라인을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

<92> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 유기금속 화학기상증착 장치는 580℃ 또는 이보다 더 낮은 540℃ 내지 560℃ 공정온도와 가열된 산화제를 사용하여 PZT를 (111)면으로 우선 배향시켜 결정 성장시킬 수 있다. 또한, 이러한 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하게 되면 (111)면으로 우선 배향되어 주상조직으로 결정 성장된 우수한 전기적 특성을 갖는 강유전체를 갖는 강유전체 캐패시터 및 강유전체 메모리 소자를 제조할 수 있다.

<93> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유기금속 화학기상증착 장치, 이를 이용한 강유전체 캐패시터의 형성방법 및 강유전체 메모리 소자의 제조방법을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<94> 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구현될 수 있다. 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상과 특징이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 각각의 장치 또는 막(층) 및 영역들의 두께는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 개략적으로 도시된 것이다. 또한, 각각의 장치에는 본 명세서에서 자세히 설명되지 아니한 각종의 다양한 부가 장치가 구비되어 있을 수 있으며, 막(층)이 다른 막(층) 또는 기판"상"에 있다고 언급되는 경우 그것은 다른 막(층) 또는 기판상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제3의 막(층)이 개재될 수 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 도면부호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

- <95> 도 6 내지 도 13은 본 발명에 따른 강유전체 캐패시터 및 강유전체 메모리 소자의 제조 방법을 도시한 공정별 단면도이고, 도 14는 본 발명에 따른 유기금속 화학기상증착 장치를 도시한 단면도이고, 도 15는 본 발명에 따른 유기금속 화학기상증착 장치의 변형예를 도시한 단면도이다.
- <96> 도 16은 본 발명에 따른 강유전체 캐패시터의 단면을 나타내는 현미경 사진이고, 도 17은 본 발명에 따른 PZT 강유전체층을 나타내는 현미경 사진이다.
- <97> 도 18 및 도 19는 본 발명에 따른 PZT 강유전체층의 (111)면의 우선 배향성을 나타내는 그래프이고, 도 20은 본 발명에 따른 PZT 강유전체층의 임프린트 특성을 나타내는 그래프이다.
- <98> 도 21은 본 발명에 따른 강유전체 메모리 소자의 "D0"와 "D1" 차지 분포를 나타낸 그래프이고, 도 22는 본 발명에 따른 강유전체 메모리 소자의 콘택 플러그와 캐패시터 하부전극간의 콘택 저항 분포를 나타내는 그래프이다.
- <99> (실시예)
- <100> 도 6을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 강유전체 메모리 소자의 제조방법은 먼저 실리콘(Si)과 같은 반도체 원소로 구성된 반도체 기판(100)을 준비한다. 제공된 반도체 기판(100)의 소정 부위에 주어진 공정으로 소자분리막(102)을 형성하여 트랜지스터(114) 등의 각종의 구성요소가 형성되는 활성 영역(Active Region)을 정의한다. 대표적인 소자분리막(102) 형성 공정으로는 국소산화법(LOCOS)과 트렌치 형성법(STI)이 있는데 소자의 고집적화에 적합한 트렌치 형성법을 사용하는 것이 바람직하다.

- <101> 그런다음, 소자분리막(102)에 의해 정의된 기판(100)의 활성 영역상에 워드라인(Word Line)으로서의 트랜지스터(114)를 형성한다. 트랜지스터(114)는 게이트 절연막(104)과 게이트 전극(106)과 하드 마스크막(108)과 게이트 스페이서(110)와 소오스 영역(112a)과 드레인 영역(112b)을 형성하여 정의한다. 트랜지스터(114)는 상기한 구성요소 이외에 다른 구성요소, 예를 들어, LDD (Lightly Doped Drain) 영역을 더 형성하거나 이중 게이트 스페이서를 더 형성할 수 있는 등 필요에 따라 다른 구성요소를 더 형성할 수 있으며, 또한 하드마스크막(108)을 형성하지 않는 등 본 명세서에 개시된 실시예의 트랜지스터(114)와 상이한 형태로 구현할 수 있다.
- <102> 이어서, 트랜지스터(114)가 형성된 기판(100)상에 제1층간절연막(116)을 형성한다. 제1층간절연막(116)은 통상적인 화학기상증착법(CVD)을 이용하여 실리콘 산화막과 같은 절연성 물질을 트랜지스터(114)가 완전히 피복되도록 하는 두께로 증착하여 형성할 수 있다.
- <103> 도 7을 참조하여, 제1층간절연막의 선택적 제거와 폴리실리콘 등과 같은 도전체의 증착과 매립 등으로 소오스 영역(112a)과 전기적으로 도통되는 제1콘택 패드(118a)와, 드레인 영역(112b)과 전기적으로 도통되는 제2콘택 패드(118b)를 형성한다.
- <104> 그런다음, 제1층간절연막(116) 상에 제2층간절연막(120)을 형성한다. 제2층간절연막(120)의 경우도 제1층간절연막(116) 형성의 경우와 마찬가지로 통상적인 화학기상증착법(CVD)을 이용하여 실리콘 산화막과 같은 절연성 물질을 소정의 두께로 증착하여 형성할 수 있다.
- <105> 이어서, 제2층간절연막(120)을 관통하여 반도체 기판(100)의 소오스 영역(112a)과 전기적으로 도통하며, 강유전체 메모리 소자의 데이터 라인 기능을 하는 비트라인(122)을 형성한다. 비트라인(122)을 형성하기 위해선, 먼저 반도체 기판(100)의 소오스 영역(112a)과 전기적으로 도통되는 제1콘택 패드(118a)가 노출되도록 플라즈마 건식 식각 등과 같은 이방성 식각으로 제2층간절연막(120)을 선택적으로 제거한다. 그결과, 선택적으로 그 일부가 제거된

제2층간절연막(120)을 관통하는 제1콘택홀(121)이 형성된다. 이어서, 폴리실리콘이나 텅스텐과 같은 금속 등의 전도성 물질로써 제1콘택홀(121)을 매립한 다음 패터닝 공정 등을 수행하여 비트라인(122)을 완성한다.

<106> 도 8을 참조하여, 비트라인(122)이 형성되어 있는 제2층간절연막(120) 상에 제3층간절연막(124)을 형성한다. 제3층간절연막(122)의 형성도 제1층간절연막(116)이나 제2층간절연막(120) 형성의 경우와 마찬가지로 통상적인 화학기상증착법(CVD)을 이용하여 실리콘 산화막 등을 비트라인(122)이 완전히 피복되도록 하는 두께로 증착하여 형성할 수 있다.

<107> 이어서, 플라즈마 건식과 같은 이방성 식각을 이용하여 반도체 기판(100)의 드레인 영역(112b)과 전기적으로 도통되는 제2콘택 패드(118b)가 노출되도록 제3층간절연막(124)과 제2층간절연막(120)을 선택적으로 제거한다. 그결과, 선택적으로 그 일부가 제거된 제3층간절연막(124)과 제2층간절연막(120)을 관통하는 제2콘택홀(125)이 형성된다. 그런다음, 폴리실리콘이나 텅스텐과 같은 금속 등의 전도성 물질로써 제2콘택홀(125)을 매립하여 드레인 영역(112b)과 후술하는 캐패시터 하부전극(도 10의 130a 참조)을 전기적으로 도통시키는 콘택 플러그(126; Contact Plug)를 형성한다.

<108> 도 9를 참조하여, 제3층간절연막(124) 상에 강유전체 캐패시터(도 10의 200 참조)를 형성한다. 강유전체 캐패시터의 형성방법은 다음과 같다.

<109> 먼저, 콘택 플러그(126)가 형성된 제3층간절연막(124) 상에 하부전극층(130)을 형성한다. 하부전극층(130)은 후속하는 패터닝 공정에 의해 강유전체 캐패시터의 하부전극으로 형성되는 것으로 이리듐(Ir)을 증착하여 형성한다.

- <110> 그런데, 이리듐(Ir)을 증착함에 있어서 후속하는 강유전체막으로 쓰이는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, 즉 PZT가 어느 하나의 결정면으로 우선적으로 배향되도록 하는 배향성 향상층을 먼저 증착하는 것이 바람직하다. PZT가 어느 하나의 결정면으로 우선적으로 배향되어 있으면 캐패시터의 특성이 향상되기 때문이다.
- <111> 따라서, 하부전극층(130)은 콘택 플러그(126)와 직접 접촉하는 티타늄(132)과, PZT를 어느 하나의 결정면으로 우선 배향시킬 수 있는 배향성 향상층(134)과, 이리듐(136)을 순차로 적층하여 형성하는 것이 바람직하다. 특히, 배향성 향상층(134)으로는 PZT를 (111)면으로 우선 배향시켜 주상조직(columnar structure)으로 결정 성장시킬 수 있는 (111)면으로 우선 배향된 TiAlN 을 적용하는 것이 더 바람직하다. 배향성 향상층(134)을 이루는 타이타늄(Ti)에 의해 PZT의 결정성 내지는 배향성을 향상시키는 것으로 믿어지고 있다.
- <112> 예를 들어, 하부전극층(130)은 대략 5 ~ 10 nm 두께의 Ti(132)과 대략 10 ~ 30 nm 두께의 TiAlN (134)과 대략 50 ~ 150 nm 두께의 Ir(136)을 적층하여 형성한다.
- <113> 하부전극층(130)을 형성한 다음에는, 하부전극층(130) 상에 강유전체층(140)을 증착한다. 강유전체층(140)은 상술한 바와 같이 강유전체인 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, 즉 PZT를 적용한다. 이때, PZT(140)의 증착은 (111)면으로 우선 배향시키도록 최적화되어 있는 다음과 같은 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하는 것이 바람직하다.
- <114> 도 14를 참조하여, 유기금속 화학기상증착 장치는 적어도 공정 챔버(500), 서셉터(510), 샤워 헤드(520), 기화기(530)를 포함하는 제1가스유입부(540), 가열기(550)를 포함하는 제2가스유입부(560)를 포함하여 구성된다.

- <115> 공정 챔버(500)는 반도체 기판(100)을 수용하여 유기금속 기상화학증착 공정을 처리하는 곳이며, 그 내부에는 반도체 기판(100)을 소정 온도로 가열할 수 있는 서셉터(510)가 설비되어 있다. 서셉터(510)는 공정 챔버(500)의 바닥부에 위치한다. 공정 챔버(500) 내부의 천장부에는 서셉터(510)와 상하로 대향하는 샤워 헤드(520)가 설비되어 있다. 샤워 헤드(520)에 의해 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 공정 가스가 공정 챔버(500) 내로 유입된다.
- <116> 여기서, 샤워 헤드(520)는 제1분사부(520a)와 제2분사부(520b)로 나뉘어져 있어 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 가스별로 각각 구분하여 분사할 수 있는 2중 구조이다. 제1분사부(520a)는 복수개의 분사노즐(520a')로 이루어져 있으며, 제2분사부(520b) 또한 복수개의 분사노즐(520b')로 이루어져 있다. 제1분사부(520a)의 분사노즐(520a')과 제2분사부(520b)의 분사노즐(520b')은 서로 교대로 배열되어 있는 것이 더 균일한 유기금속 화학기상증착 반응에 바람직하다.
- <117> 유기금속 화학기상증착 공정에는 적어도 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스 및 산화제 가스가 필요하다. 이러한 가스 중에서 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스는 제1분사부(520a)의 복수개의 분사노즐(520a')를 통해 공정 챔버(500) 내의 반도체 기판(100)을 향해 유도된다. 그리고, 산화제 가스는 제2분사부(520b)의 복수개의 분사노즐(520b')를 통해 반도체 기판(100)을 향해 유도된다. 공정 챔버(500) 내로 유입된 유기금속 전구체 가스와 산화제 가스는 서로 화학반응을 하여 서셉터(510) 상에 놓여진 반도체 기판(100) 상에 강유전체층이 증착된다.
- <118> 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스는 기화기(530)를 포함하는 제1가스유입부(540)로부터 제1분사부(520a)로 유입된다. 유기금속 전구체 가스는 납(Pb) 또는 그 화합물과, 지르코늄(Zr) 또는 그 화합물과, 티타늄(Ti) 또는 그 화합물을 포함하는데, 액상의 유기금속 소스가 기화기(530)를 거쳐 기화되고, 또한 재액화되거나 열분해되지 않는 온도로 가열된 상태로 생성된

다. 캐리어 가스는 유기금속 전구체 가스를 공정 챔버(500)내로 유입되도록 하는 운반자 역할을 하는 것으로 질소나 헬륨이나 아르곤과 같은 비반응성 가스를 사용한다.

<119> 산화제 가스인 산소(O_2)는 가열기(550)를 포함하는 제2가스유입부(560)로부터 제2분사부(520b)로 유입된다. 이때, 산소는 제2분사부(520b)로 유입되기 이전에 가열기(550)를 통과하므로 소정의 온도, 예를 들어, 가열된 상태로 공정 챔버(500) 내로 유입되는 유기금속 전구체 가스의 온도로 가열된다. 따라서, 유기금속 전구체 가스는 물론 산화제 가스인 산소도 이미 가열된 상태로 공정 챔버(500) 내로 유입된다. 산화제 가스로는 위에서 예를 든 산소 이외에 O_3 , N_2O , 또는 NO_2 등을 적용할 수 있다.

<120> 한편, 도 15에 도시된 바와 같이, 산소와 같은 산화제 가스는 서셉터(510) 주위를 둘러싸는 코일 형태의 가열기(564)를 통하여 공정 챔버(500) 내로 유입될 수 있다. 이 경우, 산화제 가스는 서셉터(510) 부근을 통과할 때 서셉터(510)로부터 열을 전달받아 가열된다. 한편, 산화제 가스의 가열은 히터(heater) 방식을 적용할 수 있고, 또는 리모우트 플라즈마(remote plasma) 방식을 적용할 수 있다.

<121> 유기금속 화학기상증착 장치는 퍼지 가스로써 퍼징(purging)을 실시할 수 있는 제3가스 유입부(570)를 더 포함할 수 있다. 각각의 가스는 공정 챔버(500)로 유입되기 이전에 개폐밸브(542)(562)(572)의 작동에 의해 유입 여부와 유입량이 조절된다.

<122> 상술한 바와 같은 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하여 강유전체층을 증착하기 위해선, 먼저 공정 챔버(500) 내의 서셉터(510)에 반도체 기판(100)을 수용한다. 서셉터(510)는 그 위에 수용된 반도체 기판(100)을 가열한다. 가령, 서셉터(510)는 대략 $600^{\circ}C$ 정도로 가열되고, 열전달을 통해 반도체 기판(100)은 이보다 낮은 온도로 가열된다.

- <123> 공정 챔버(500)에 수용된 반도체 기판(100) 상에 강유전체층을 증착하기 위하여 유기금속 전구체 가스를 공정 챔버(500) 내로 분사한다. 유기금속 전구체 가스는 샤워 헤드(520)의 제1분사부(520a)를 통해 재액화되거나 열분해되지 않은 온도로 가열된 상태로 분사된다. 캐리어 가스는 유기금속 전구체 가스를 공정 챔버(500) 내로 운반한다. 이와 병행하여, 산화제 가스를 샤워 헤드(520)의 제2분사부(520b)를 통해 이 역시 가열된 상태로 공정 챔버(500) 내로 분사한다.
- <124> 이때, 유기금속 전구체 가스와 산화제 가스는 프리 믹싱(pre-mixing)이 되지 않고, 또한 이미 가열된 상태이므로 가스간의 큰 온도차에 의한 열적 교란이 발생되지 않는다. 따라서, 강유전체층 형성을 위한 화학기상반응이 활성화된다.
- <125> 한편, 산화제 가스인 산소의 분압은 캐리어 가스의 분압에 비해 바람직하게는 약 2배 이상, 더 바람직하게는 2.5 배 내지 3.5 배로 설정할 수 있다. 산소의 분압을 캐리어 가스의 분압보다 더 크게 설정하게 되면 전기적 특성이 보다 향상된 강유전체층의 증착에 유리하기 때문이다.
- <126> 그리고, 상술한 유기금속 화학기상증착 장치를 이용하여 강유전체층을 증착하게 되면 620℃ 정도의 고온이 필요하지 아니한다. 그 대신에 580℃, 또는 이보다 더 낮은 540℃ ~ 560℃ 정도의 온도에서도 강유전체층인 PZT를 (111)면으로 우선 배향시킬 수 있다.
- <127> 도 16을 참조하여, 배향성 향상층인 TiAlN을 포함하는 이리듐(Ir) 하부전극 상에 유기금속 화학 기상 증착법으로 증착된 PZT 강유전체층(MOCVD-PZT)은 (111)면으로 우선 배향되어 주상조직(columnar structure)을 갖는다.

- <128> 도 17은 도 16의 PZT 강유전체층을 확대한 것으로 (111)면으로 우선 배향되어 증착된 PZT의 주상조직(columnar structure)이 확연함을 알 수 있다. 주상조직의 PZT의 상부 표면은 고른 면을 보인다.
- <129> 도 18은 종래와 같이 상온 산소(cold O₂)를 적용하여 600℃ 이상에서 확보된 PZT의 결정성 패턴(I)과, 본 실시예와 같이 가열된 산소(hot O₂)를 적용하여 580℃ 이하인 540℃ ~ 560℃ 에서 확보된 PZT의 결정성 패턴(II)을 도시한 그래프이다.
- <130> 도 18을 참조하면, 종래의 PZT는 (100)면과 (110)면과 (111)면의 배향성이 거의 같다. 각 면의 배향성이 거의 같다는 것은 종래 방법에 의한 PZT에 있어서는 무작위로 배향되어 결정 성장하므로 (111)면의 우선 배향성이 거의 없다는 것을 의미한다. 그러나, 본 발명의 실시예의 PZT에 있어서는 (111)면의 배향성이 90% 이상으로서 (100)면과 (110)면의 배향성에 비해 현저히 크다. 이는 곧 본 실시예에 의한 PZT는 (111)면으로 우선 배향되어 결정 성장되었음을 의미하는 것이다.
- <131> 도 19는 도 18의 결정성 패턴(I, II) 이외에 특히 이리듬 하부전극 아래에 강유전체층의 결정성에 영향을 주는 배향성 향상층으로서 TiAlN을 증착한 경우의 PZT의 결정성 패턴(III)을 도시한 그래프이다.
- <132> 도 19를 참조하면, 배향성 향상층인 TiAlN을 더 증착하게 되면 PZT는 (100)면과 (110)면에 비해 (111)면의 배향성이 더 크게 되는 것은 물론 배향성 향상층의 영향으로 인해 PZT의 (111)면의 강도 피크(peak)가 더 커지는 것을 알 수 있다. 즉, 배향성 향상층을 증착하게 되면 이리듬의 (111)면으로의 배향성이 향상되고, 이로써 PZT의 (111)의 결정성이 그렇지 않은 경우보다 더 강화가 되는 것이다.

- <133> 한편, 강유전체층(140)은 상술한 PZT 이외에 SBT(SrBiTiO_3), BLT(BiLaTiO_3) 또는 BST(BaSrTiO_x) 등으로 형성할 수 있다. 그리고, Ca, La, Mn, Bi, SiO_x 등과 같은 불순물이 도핑된 PZT 로써 강유전체층(140)을 형성할 수 있다. 또한, TiO_x , TaO_x , AlO_x , HfO_x 등과 같은 금속옥사이드도 강유전체층(140)으로 적용할 수 있을 것이다.
- <134> 다시 도 9를 참조하여, PZT 강유전체층(140)을 형성한 다음에는 강유전체층(140) 상에 상부전극층(150)을 형성한다. 상부전극층(150)은 다음과 같이 적층된 형태로 형성할 수 있다. 먼저, 강유전체층(140)에 산소를 공급할 수 있는 이산화이리듐(IrO_2)과 같은 이리듐옥사이드(152)를 강유전체 메모리 소자의 피로(Fatigue) 특성을 개선하기 위하여 증착할 수 있다. 그런데, 이리듐 옥사이드(152)는 취성(brittleness)과 같은 기계적 강도 측면에서 취약한 특성을 지니고 있다. 따라서, 이리듐 옥사이드(152)의 취약한 기계적 강도를 보완할 수 있는 이리듐(156)을 이리듐옥사이드(152) 상에 증착하는 것이 바람직하다.
- <135> 도 10을 참조하여, 상부전극층(150)과 강유전체층(140)과 하부전극층(130)을 원하는 형태로 패터닝하여 복수개의 강유전체 커패시터(200)를 형성한다. 강유전체 커패시터(200) 각각은 차례로 적층된 하부전극(130a), 강유전체(140a) 및 상부전극(150a)을 포함한다. 강유전체 커패시터(200)는 각각 드레인 영역(112b)과 전기적으로 도통된다.
- <136> 도 11을 참조하여, 강유전체 커패시터(200)가 형성된 제3층간절연막(124)의 전면상에 강유전체 커패시터(200)가 완전히 피복될 수 있는 두께로 제4층간절연막(204)을 형성한다. 제4층간절연막(204)은 실리콘 산화막 등을 화학기상증착(CVD) 등의 방법으로 증착하여 형성할 수 있다.
- <137> 한편, 제4층간절연막(204)을 형성하기 이전에 수소차단막(hydrogen barrier layer; 202)을 콘포말하게 더 형성할 수도 있다. 상기 수소차단막(83)은 강유전체(140a)의 강유전성 저하

를 야기하는 수소의 확산을 억제할 수 있는 타이타늄 산화막(TiO_2), 알루미늄 산화막(Al_2O_3), 실리콘 질화막(Si_3N_4) 또는 이들의 조합막으로 형성하는 것이 바람직하다.

<138> 도 12를 참조하여, 제4층간절연막(204) 및 수소차단막(202)을 평탄화시키어 강유전체 캐패시터(200)의 상부전극(150a)을 노출시킨다. 여기서의 평탄화 공정은 화학기계적 연마(CMP) 또는 에치백(etchback) 공정을 사용하여 실시될 수 있다. 이에 따라, 수소차단막(202)은 강유전체 캐패시터(200)의 측벽, 즉 강유전체(140a)의 측벽을 덮는다. 따라서, 상기 강유전체(140a) 내부로 수소원자들이 주입되는 것을 방지할 수 있다. 강유전체(140a) 내에 수소원자들이 주입되면, 분극특성 및 누설전류 특성과 같은 강유전체 캐패시터(200)의 특성이 저하된다. 결과적으로, 수소차단막(202)은 강유전체 캐패시터(200)의 특성을 향상시킨다.

<139> 평탄화된 제4층간절연막(204) 전면상에 국부 플레이트 라인(206)을 형성한다. 국부 플레이트 라인(206)은 금속막, 도전성 금속산화막, 도전성 금속질화막 또는 이들의 복합막으로 형성할 수 있다. 예를 들면, 국부 플레이트 라인(206)은 타이타늄 알루미늄 질화막(TiAlN), 타이타늄막(Ti), 타이타늄 질화막(TiN), 이리디움막(Ir), 이리디움 산화막(IrO_2), 백금막(Pt), 루테튬막(Ru), 루테튬 산화막(RuO_2), 알루미늄막(Al) 또는 이들의 복합막으로 형성할 수 있다. 국부 플레이트 라인(206)은 서로 최인접하여 이웃하는 2개의 상부전극(150a)과 직접적으로 접촉하도록 형성할 수 있다.

<140> 국부 플레이트 라인(206)이 형성된 제4층간절연막(204) 상에 제5층간절연막(208)을 형성한다. 제5층간절연막(208)은 여타의 다른 층간절연막 형성과 동일 유사하게 실리콘 산화막을 화학기상증착(CVD) 방식으로 증착하여 형성할 수 있다. 계속하여, 제5층간절연막(208)의 소정부위에 알루미늄 등의 금속 증착과 패터닝으로 제1금속배선(210)을 형성한다. 그다음, 제1금속

배선(210)이 형성된 제5층간절연막(208)상에 통상적인 화학기상증착법(CVD) 등으로 실리콘 산화막 등을 증착하여 제6층간절연막(212)을 형성한다.

<141> 도 13을 참조하여, 국부 플레이트 라인(206)의 상부가 노출되도록 제6층간절연막(212)과 제5층간절연막(208)을 식각 공정 등으로 선택적으로 제거하여 비아홀(214)을 형성한다. 비아홀(214) 형성시 국부 플레이트 라인(206)은 그 상부가 과식각에 의해 어느 정도 제거될 수 있다.

<142> 그다음, 비아홀(214) 바닥면을 통해 노출된 국부 플레이트 라인(206)과 전기적으로 도통되는 이른바 주 플레이트 라인(216)을 알루미늄 등으로 형성한다. 이때, 비아홀(214)은 중형비가 현저히 낮으므로 주 플레이트 라인(216)은 우수한 단차도포성(step coverage)을 보인다. 결과적으로, 주 플레이트 라인(216)은 국부 플레이트 라인(206)을 통하여 적어도 2개의 최인접하는 강유전체 캐패시터(200)와 전기적으로 도통한다.

<143> 한편, 강유전체 캐패시터 상부에 형성되는 플레이트 라인과 같은 금속배선은 본 실시예와 달리 형성할 수 있음은 물론이다. 예를 들어, 본 실시예와 같은 확장된 플레이트 라인 구성이 아닌 1개의 강유전체 캐패시터가 1개의 플레이트 라인과 접촉하는 구성으로 형성할 수 있으며, 2개의 캐패시터가 1개의 상부전극을 공통으로 가지고 1개의 상부전극은 1개의 플레이트 라인과 접촉되는 구성으로 형성할 수 있다.

<144> 상술한 바와 같은 일련의 공정을 통하여 형성된 강유전체 캐패시터를 갖는 강유전체 메모리 소자의 신뢰성은 임프린트(imprint) 테스트를 통해 판별할 수 있다.

<145> 도 20은 580℃, 또는 그보다 더 낮은 540℃ 내지 560℃ 공정과 가열된

산소(hot O₂)를 적용하여 확보된 (111)면으로 우선 배향된 주상조직의 PZT를 임프린트 테스트 결과를 도시한 그래프이다. 임프린트(imprint) 특성은 캐패시터를 장기간 에이징(long-term aging) 한 후 저장된 반대 상태(opposite stored state)를 읽는 능력에 관한 것이다.

그러므로, 장기간 동안 에이징(aging) 내지 베이킹(baking)을 거쳤어도 분극 특성이 초기의 값에 비해 약 80% 정도 이상을 유지하면 그 캐패시터의 신뢰성은 우수하다고 판별할 수가 있다.

<146> 도 20의 임프린트 특성 결과 그래프를 참조하면, 본 실시예의 강유전체 메모리 소자는 베이킹 타임(baking time)이 100 시간이 되어도 분극 특성이 초기의 값의 80% 이상을 차지한다. 또한, 본 실시예의 강유전체 메모리 소자의 "D0"와 "D1" 차이 분포(charge distribution)를 도시한 도 21을 참조하면, 1회의 사이클링(개방된 원 및 네모로 표시)과 10회 이상의 사이클링(닫혀진 원 및 네모로 표시)한 경우 모두 우수한 분리 특성을 보인다.

<147> 도 22는 본 실시예에 따른 텅스텐 콘택 플러그와 캐패시터 하부전극간의 콘택 저항을 도시한 그래프이다. 도 22에 도시된 바와 같이, 캐패시터의 콘택 플러그 저항의 분포(distribution)는 그 값의 대소에 관계없이 가로축(ohm/contact)의 어느 일정한 값을 나타낼 수 있는 정도로 매우 안정되어 있다.

【발명의 효과】

<148> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 유기금속 화학기상증착 장치는 580℃ 또는 이보다 더 낮은 540℃ 내지 560℃ 공정온도와 가열된 산화제를 적용하여 PZT를 (111)면으로 우선 배향시켜 결정 성장시킬 수 있다. 따라서, PZT를 (111)면으로 우선 배향시키기 위하여 유기금속 화학기상장치의 공정 온도를 600℃ 이상의 고온으로 설정하지 않아도 되므로 장치의 구조적, 운용적 측면에서 유리한 효과가 있다.

<149> 또한, 이러한 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하게 되면 (111)면으로 우선 배향되어 주상조직으로 결정 성장된 우수한 전기적 특성을 갖는 강유전체를 갖는 강유전체 캐패시터 및 강유전체 메모리 소자를 종래보다 낮은 온도에서 제조할 수 있다. 이와 아울러, 종래와 같이 리세스된 이리듐 배리어를 형성하지 않아도 되므로 포토 공정의 오정렬 및 공정 단순화를 이룰 수 있는 효과도 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

- a) 반도체 기판을 수용하여 상기 반도체 기판상에 강유전체층을 형성하는 유기금속 화학 기상증착 공정을 처리할 공정 챔버;
- b) 상기 반도체 기판을 적어도 유기금속 화학기상증착 반응온도로 가열하는 서셉터;
- c) 상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스 및 산화제 가스 중에서, (i) 상기 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스를 가열된 상태로 상기 공정 챔버 내로 분사하는 제1분사부와, (ii) 상기 산화제 가스를 가열된 상태로 상기 공정 챔버 내로 분사하는 제2분사부를 포함하는 2중 구조로서, 상기 유기금속 전구체 가스와 상기 산화제 가스가 상기 제1분사부와 상기 제2분사부를 각각 통과하기 이전에 프리 믹싱(pre-mixing) 되는 것을 억제하는 샤워 헤드;
- d) 상기 유기금속 전구체 가스를 상기 제1분사부로 유도하며, 기화기를 포함하는 제1가스유입부; 및
- e) 상기 산화제 가스를 상기 제2분사부로 유도하며, 가열기를 포함하는 제2가스유입부를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 서셉터와 샤워 헤드는 상기 공정 챔버 내에서 서로 상하로 대향하여 위치하는 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 서셉터는 상기 공정 챔버의 바닥부에 위치하며, 상기 샤워 헤드는 상기 공정 챔버의 천장부에 위치하는 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 제1분사부는 상기 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스가 상기 반도체 기판을 향해 유도되도록 하는 복수개의 분사노즐을 포함하며,

상기 제2분사부는 상기 산화제 가스가 상기 반도체 기판을 향해 유도되도록 하는 복수개의 분사노즐을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 제1분사부를 이루는 분사노즐과 상기 제2분사부를 이루는 분사노즐은 서로 교대로 배열되어 있는 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 유기금속 화학기상증착 반응온도는 580℃ 이하인 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 유기금속 화학기상증착 반응온도는 540℃ 내지 560℃ 인 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 유기금속 전구체 가스는, 납(Pb) 또는 그 화합물과, 지르코늄(Zr) 또는 그 화합물과, 티타늄(Ti) 또는 티타늄 화합물을 포함하고,

상기 산화제 가스는 산소(O_2)인 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 공정 챔버 내에 퍼지 가스를 유입하는 제3가스유입부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 가열기는 적어도 가열된 상태로 상기 공정 챔버로 유입되는 유기금속 전구체 가스의 온도로 상기 산화제 가스를 가열하는 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 강유전체층은 PZT, SBT, BLT, BST, 불순물이 도핑된 PZT 및 금속옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 불순물은 Ca, Na, Mn, Bi 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 13】

제11항에 있어서,

상기 금속옥사이드는 TiO_x , TaO_x , AlO_x 및 HfO_x 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 산화제 가스는 O_2 , O_3 , NO_2 및 N_2O 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기금속 화학기상증착 장치.

【청구항 15】

특정면으로 우선 배향된 배향성 향상층을 포함하는 하부전극층을 형성하는 단계;

가열된 유기금속 전구체 가스와 가열된 산화제 가스의 유기금속 화학기상증착 반응으로 상기 하부전극층 상에 상기 특정면으로 우선 배향된 강유전체층을 형성하는 단계;

상기 강유전체층 상에 상부전극층을 형성하는 단계; 및

상기 상부전극층과 강유전체층과 상부전극층을 패터닝하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 강유전체층을 형성하는 단계는 제1항의 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하는 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 17】

제16항에 있어서,

상기 제1항의 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하여 강유전체층을 형성하는 단계는, 유기금속 화학기상증착 공정을 처리할 공정 챔버 내의 서셉터에 반도체 기판을 수용하는 단계;

상기 반도체 기판을 가열하는 단계; 및

상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스를 가열된 상태로 상기 샤워 헤드의 제1분사부를 통해 상기 공정 챔버 내로 분사하고, 상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 산화제 가스를 가열된 상태로 상기 샤워 헤드의 제2분사부를 통해 상기 공정 챔버 내로 분사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 18】

제17항에 있어서,

상기 강유전체층은 PZT, SBT, BLT, BST, 불순물로 도핑된 PZT 및 금속옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 형성하는 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 19】

제18항에 있어서,

상기 불순물은 Ca, Na, Mn, Bi 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 20】

제18항에 있어서,

상기 금속옥사이드는 TiO_x , TaO_x , AlO_x 및 HfO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 21】

제17항에 있어서,

상기 산화제 가스는 O_2 , O_3 , NO_2 및 N_2O 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 22】

제17항에 있어서,

상기 유기금속 화학기상증착 반응온도는 580°C 이하인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 23】

제17항에 있어서,

상기 유기금속 화학기상증착 반응온도는 540℃ 내지 560℃ 인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 24】

제17항에 있어서,

상기 유기금속 전구체 가스는, 납(Pb) 또는 그 화합물과, 지르코늄(Zr) 또는 그 화합물과, 티타늄(Ti) 또는 티타늄 화합물을 포함하고,

상기 산화제 가스는 산소(O_2)인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 25】

제17항에 있어서,

상기 산화제 가스는 적어도 상기 공정 챔버로 유입되는 유기금속 전구체 가스의 온도로 가열되어 상기 공정 챔버 내로 분사되는 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 26】

제17항에 있어서,

상기 산화제 가스의 분압은 상기 캐리어 가스의 분압의 2배 이상인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 27】

제17항에 있어서,

상기 산화제 가스의 분압은 상기 캐리어 가스의 분압의 2.5 배 내지 3.5 배인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 28】

제15항에 있어서,

상기 특정면으로 우선 배향된 배향성 향상층은 (111)면으로 우선 배향된 TiAlN인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 29】

제15항에 있어서,

상기 특정면으로 우선 배향된 강유전체층은 (111)면으로 우선 배향된 주상 조직을 갖는 PZT인 것을 특징으로 하는 강유전체 캐패시터의 형성방법.

【청구항 30】

반도체 기판을 제공하는 단계;

상기 반도체 기판 상에 트랜지스터를 형성하는 단계;

상기 반도체 기판상에 제1층간절연막을 형성하는 단계;

상기 제1층간절연막을 관통하는 콘택 패드를 형성하는 단계;

상기 제1층간절연막 상에 제2층간절연막을 형성하는 단계;

상기 제2층간절연막 상에 비트라인을 형성하는 단계;

상기 제2층간절연막 상에 제3층간절연막을 형성하는 단계;

상기 제3층간절연막과 제2층간절연막을 관통하는 콘택 플러그를 형성하는 단계;

특정면으로 우선 배향된 배향성 향상층을 포함하는 하부전극층을 형성하는 단계;

가열된 유기금속 전구체 가스와 가열된 산화제 가스의 유기금속 화학기상증착 반응으로
상기 하부전극층 상에 상기 특정면으로 우선 배향된 강유전체층을 형성하는 단계;

상기 강유전체층 상에 상부전극층을 형성하는 단계; 및

상기 상부전극층과 강유전체층과 상부전극층을 패터닝하여 강유전체 캐패시터를 형성하
는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 31】

제30항에 있어서,

상기 강유전체층을 형성하는 단계는 제1항의 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하는 것
을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 32】

제31항에 있어서,

상기 제1항의 유기금속 화학기상증착 장치를 사용하여 강유전체층을 형성하는 단계는,
유기금속 화학기상증착 공정을 처리할 공정 챔버 내의 서셉터에 반도체 기판을 수용하는
단계;

상기 반도체 기판을 가열하는 단계; 및

상기 유기금속 화학기상증착 공정에 소요되는 유기금속 전구체 가스와 캐리어 가스를 가
열된 상태로 상기 샤워 헤드의 제1분사부를 통해 상기 공정 챔버 내로 분사하고, 상기 유기금
속 화학기상증착 공정에 소요되는 산화제 가스를 가열된 상태로 상기 샤워 헤드의 제2분사부를

통해 상기 공정 챔버 내로 분사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 33】

제32항에 있어서,

상기 강유전체층은 PZT, SBT, BLT, BST, 불순물로 도핑된 PZT 및 금속옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 형성하는 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 34】

제33항에 있어서,

상기 불순물은 Ca, Na, Mn, Bi 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 35】

제33항에 있어서,

상기 금속옥사이드는 TiO_x , TaO_x , AlO_x 및 HfO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 36】

제32항에 있어서,

상기 산화제 가스는 O_2 , O_3 , NO_2 및 N_2O 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 37】

제32항에 있어서,

상기 유기금속 화학기상증착 반응온도는 580℃ 이하인 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 38】

제32항에 있어서,

상기 유기금속 화학기상증착의 반응온도는 540℃ 내지 560℃ 인 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 39】

제32항에 있어서,

상기 유기금속 전구체 가스는, 납(Pb) 또는 그 화합물과, 지르코늄(Zr) 또는 그 화합물과, 티타늄(Ti) 또는 티타늄 화합물을 포함하고,

상기 산화제 가스는 산소(O_2)인 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 40】

제32항에 있어서,

상기 산화제 가스는 적어도 상기 공정 챔버로 유입되는 유기금속 전구체 가스의 온도로 가열되어 상기 공정 챔버 내로 분사되는 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법

【청구항 41】

제32항에 있어서,

상기 산화제 가스의 분압은 상기 캐리어 가스의 분압의 2배 이상인 것을 특징으로 하는
강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 42】

제32항에 있어서,

상기 산화제 가스의 분압은 상기 캐리어 가스의 분압의 2.5 배 내지 3.5 배인 것을 특징
으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 43】

제30항에 있어서,

상기 특정면으로 우선 배향된 배향성 향상층은 (111)면으로 우선 배향된 TiAlN인 것을
특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 44】

제30항에 있어서,

상기 특정면으로 우선 배향된 강유전체층은 (111)면으로 우선 배향된 주상조직을 갖는
PZT인 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 45】

제30항에 있어서,

최인접하는 2개의 강유전체 캐패시터의 상부전극과 전기적으로 도통하는 국부 플레이트
라인을 형성하는 단계; 및

상기 국부 플레이트 라인과 전기적으로 도통하는 주 플레이트 라인을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 46】

제30항에 있어서,

상기 강유전체 캐패시터가 형성된 제3층간절연막 상에 수소차단막을 콘포말하게 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【청구항 47】

제30항에 있어서,

상기 제3층간절연막 상에 제4층간절연막을 형성하는 단계;

상기 제4층간절연막 상에 최인접하는 2개의 강유전체 캐패시터의 상부전극과 전기적으로 도통하는 국부 플레이트 라인을 형성하는 단계;

제 4층간절연막 상에 제5층간절연막을 형성하는 단계;

상기 제5층간절연막 상에 금속배선을 형성하는 단계;

상기 제5층간절연막 상에 제6층간절연막을 형성하는 단계;

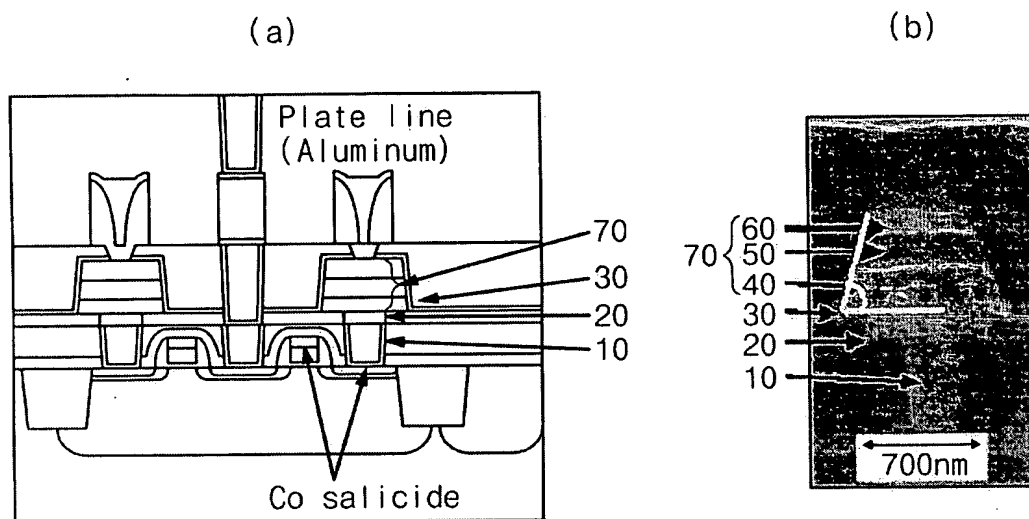
상기 국부 플레이트 라인을 노출시키는 비아홀을 형성하는 단계; 및

상기 비아홀 내면에 상기 국부 플레이트 라인과 전기적으로 도통하는 주 플레이트 라인을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전체 메모리 소자의 제조방법.

【도면】

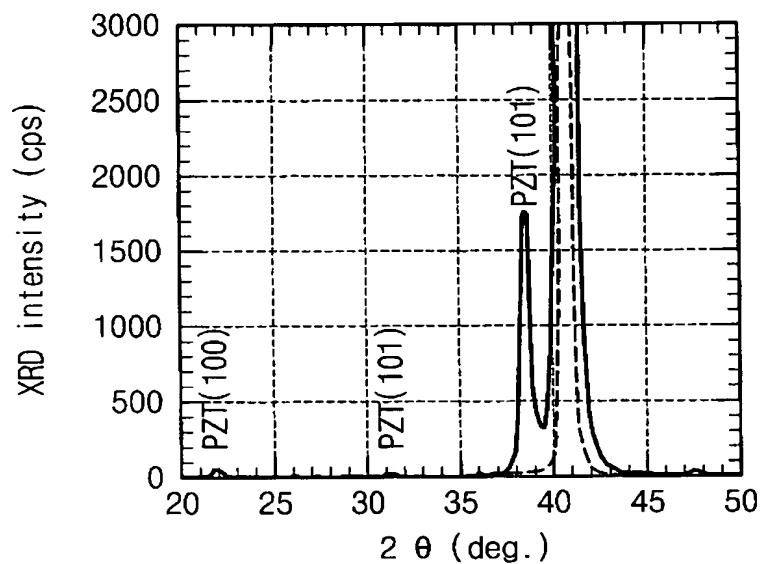
【도 1】

(종래 기술)



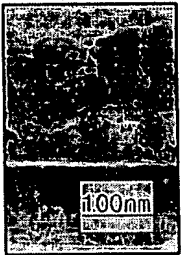
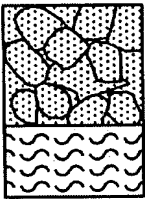
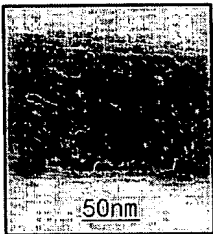
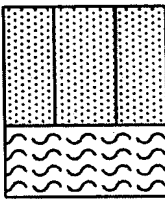
【도 2】

(종래 기술)



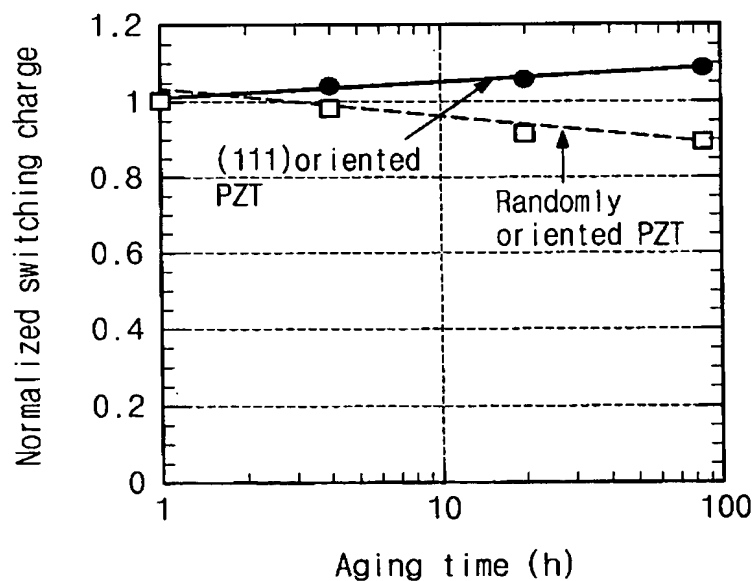
【도 3】

(종래 기술)

	Random crystalline PZT	(111) Oriented crystalline PZT
PZT Crystalline Structure	  <p>Granular structure</p>	  <p>Columnar structure</p>
Growth temperature	580°C	620°C

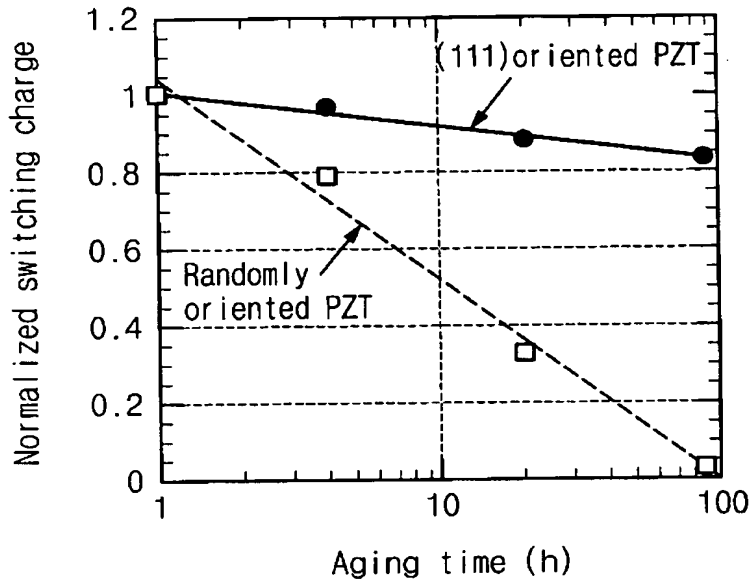
【도 4】

(종래 기술)

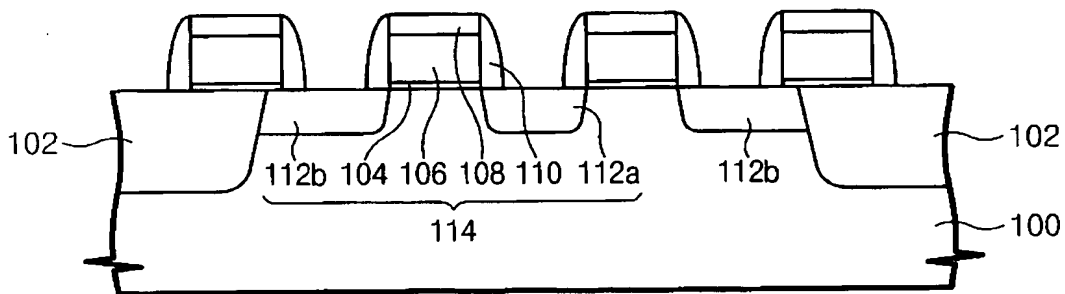


【도 5】

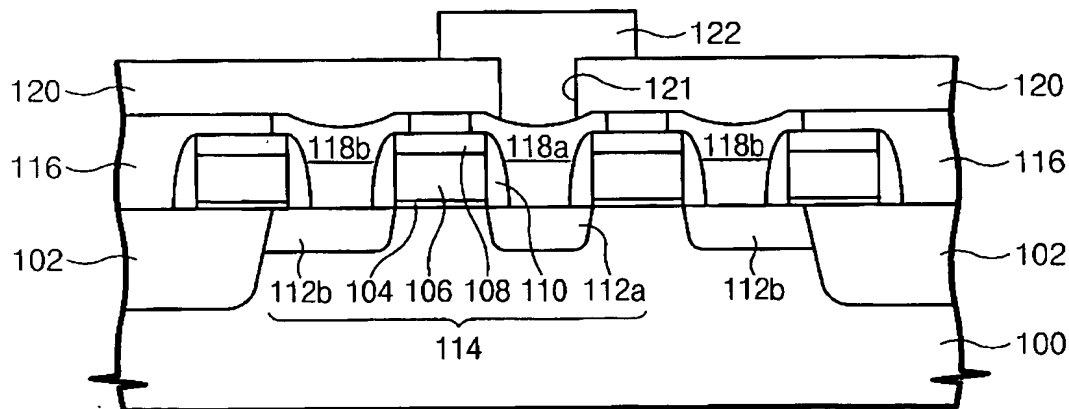
(종래 기술)



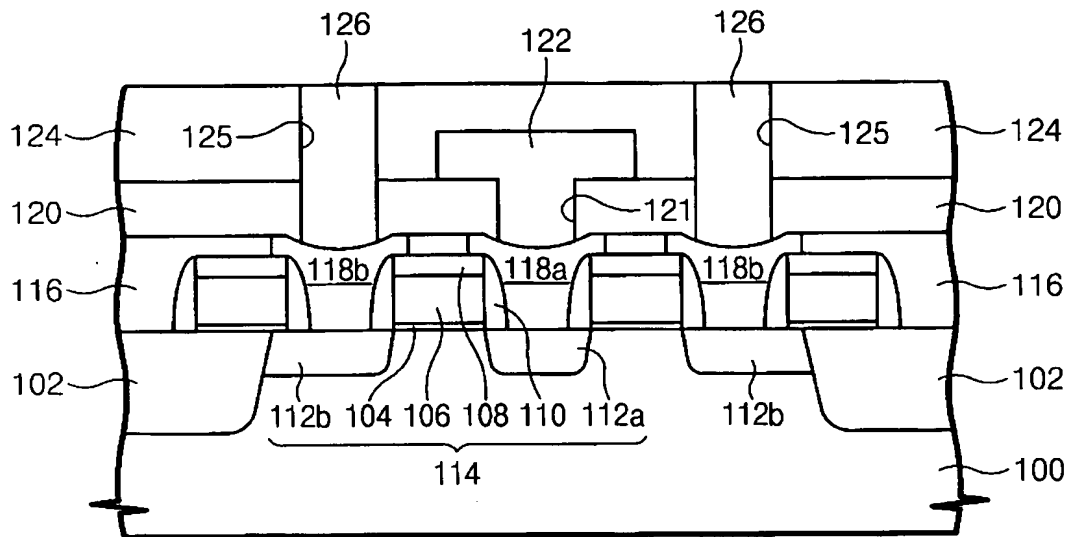
【도 6】



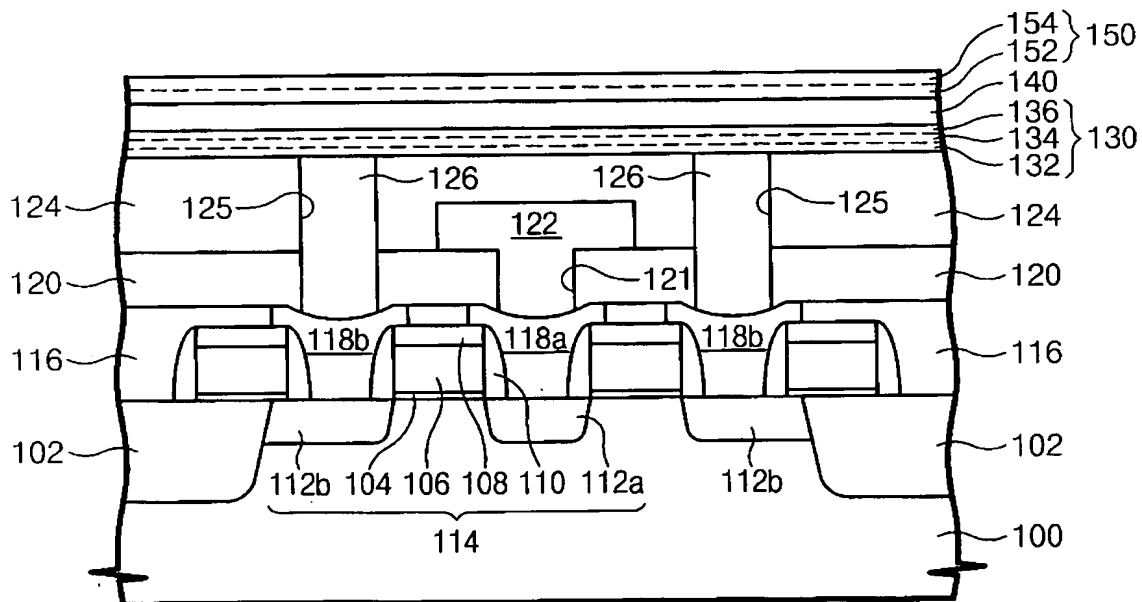
【도 7】



【도 8】

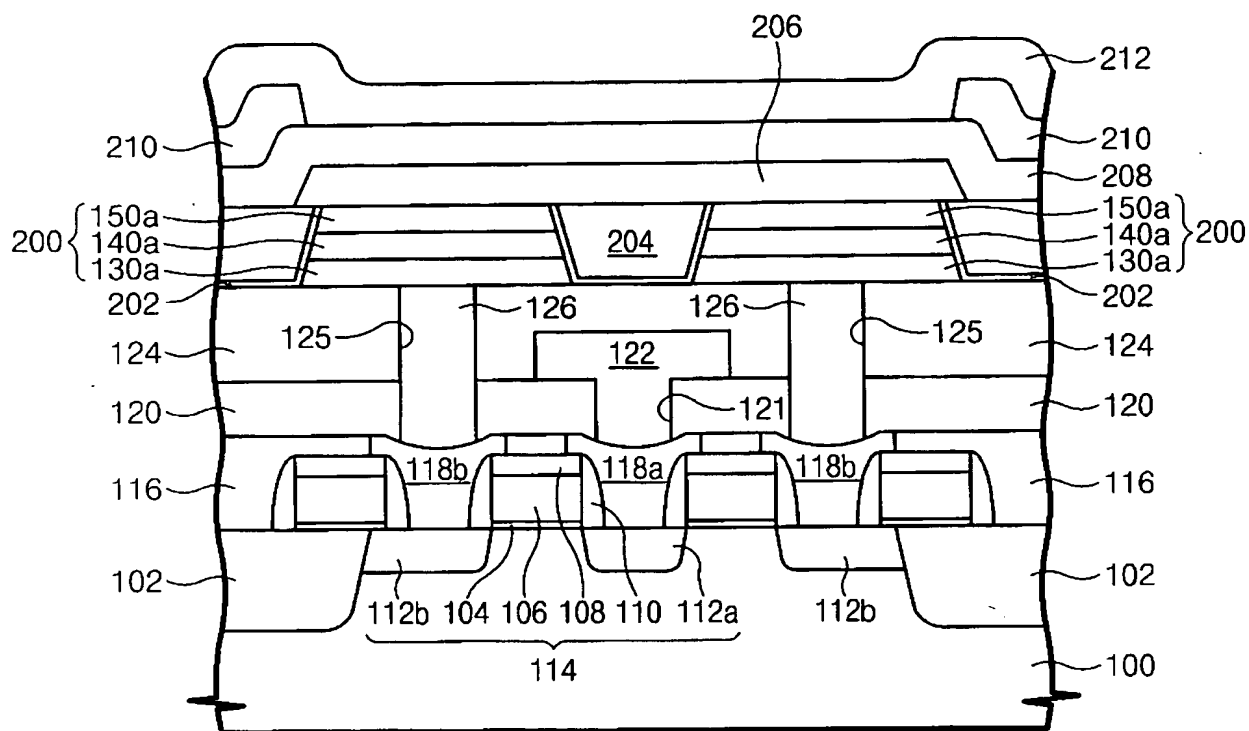


【도 9】

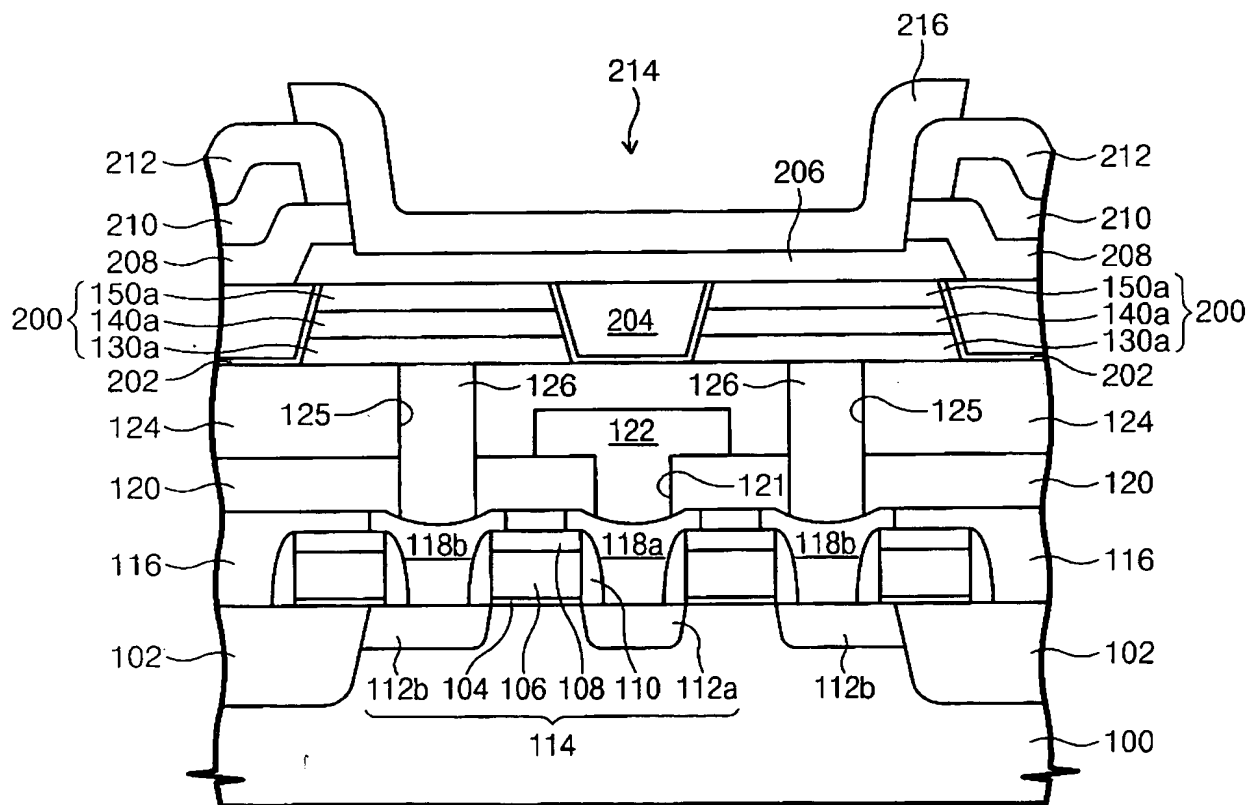


[illegible]

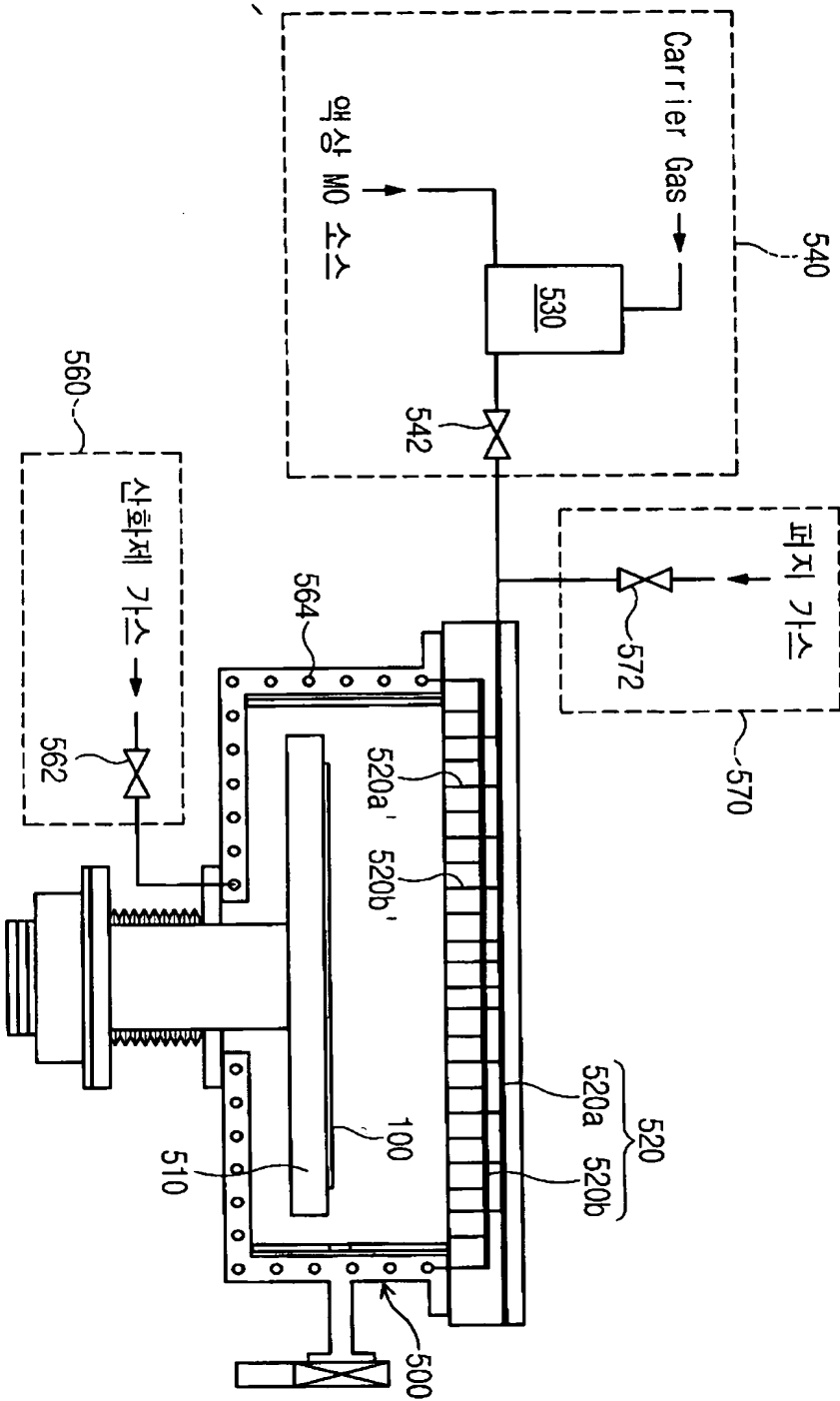
【도 12】



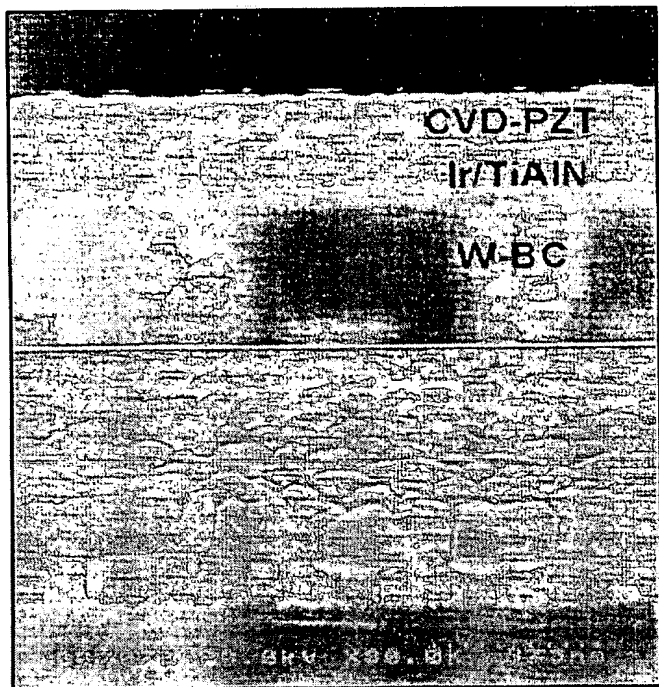
【도 13】



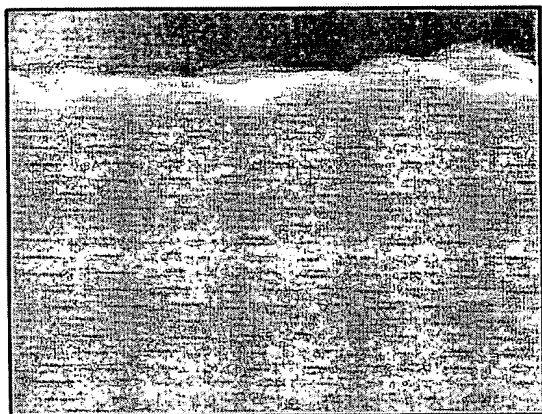
【도 15】



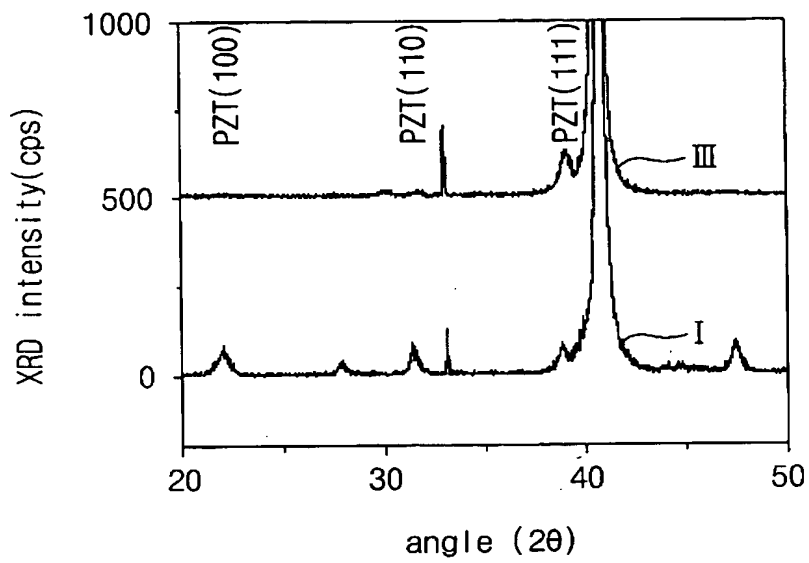
【도 16】



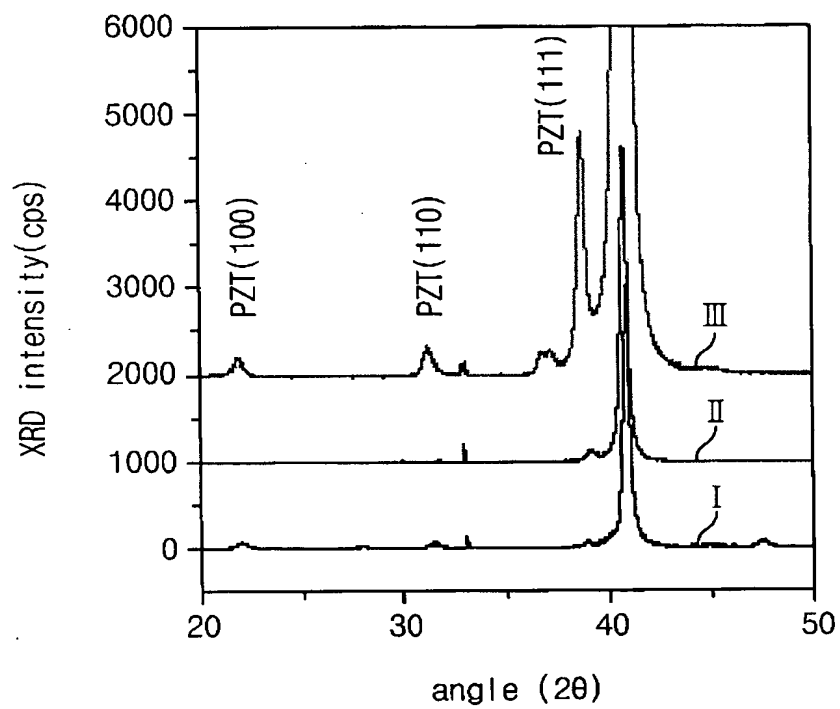
【도 17】



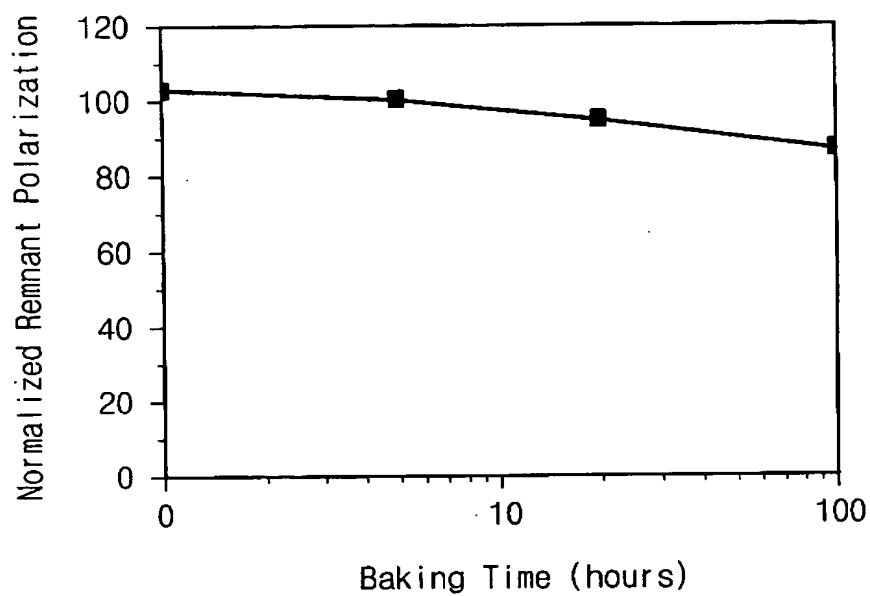
【도 18】



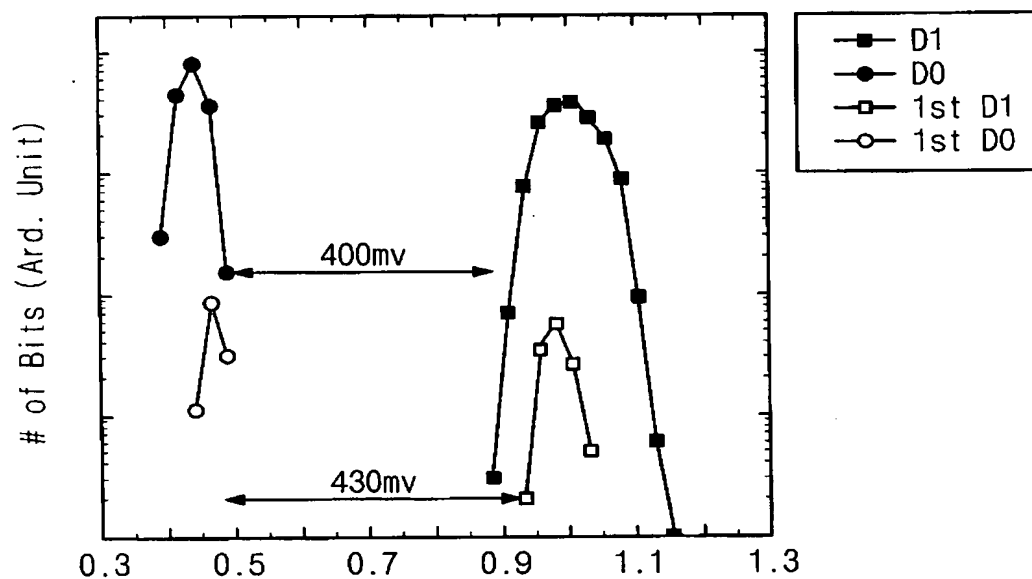
【도 19】



【도 20】



【도 21】



【도 22】

